

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3616694号

(P3616694)

(45) 発行日 平成17年2月2日(2005.2.2)

(24) 登録日 平成16年11月12日(2004.11.12)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

C 2 3 C 24/08

C 2 3 C 24/08

A

H O 1 M 4/04

H O 1 M 4/04

A

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

請求項の数 2 (全 9 頁)

|           |                       |           |                     |
|-----------|-----------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平8-224678           | (73) 特許権者 | 391021765           |
| (22) 出願日  | 平成8年8月8日(1996.8.8)    |           | 日本電工株式会社            |
| (65) 公開番号 | 特開平10-55797           |           | 東京都中央区銀座2丁目11番8号    |
| (43) 公開日  | 平成10年2月24日(1998.2.24) | (74) 代理人  | 100108176           |
| 審査請求日     | 平成15年7月28日(2003.7.28) |           | 弁理士 白木 大太郎          |
|           |                       | (72) 発明者  | 高橋 恒                |
|           |                       |           | 茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日 |
|           |                       |           | 本重化学工業株式会社 筑波研究所内   |
|           |                       | (72) 発明者  | 佐藤 恵二               |
|           |                       |           | 茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日 |
|           |                       |           | 本重化学工業株式会社 筑波研究所内   |
|           |                       | (72) 発明者  | 外村 毅                |
|           |                       |           | 茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日 |
|           |                       |           | 本重化学工業株式会社 筑波研究所内   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜電極およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極基板上に結晶性スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の薄膜を形成してなる薄膜電極であって、前記結晶性スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の薄膜が、水溶性リチウム塩と硝酸マンガン(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)の水溶液にジエチレングリコール、グリセロールおよびホルムアルデヒドから選ばれるいずれか単独の溶媒または2以上からなる混合溶媒を添加して得られる溶液の正極基板上への塗布、乾燥、焼き付け、焼成によって得られたものであることを特徴とするLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜電極。

【請求項2】

正極基板上に、水溶性リチウム塩と硝酸マンガン(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)の水溶液にジエチレングリコール、グリセロールおよびホルムアルデヒドかから選ばれるいずれか単独の溶媒または2以上からなる混合溶媒を添加混合して得られる溶液を塗布し、次いで、乾燥したのち200~400\_\_の温度範囲にて焼き付けし、その後、600~800\_\_の温度範囲にて焼成することを特徴とするLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜電極およびその製造方法に関し、特に、リチウムイオン二次電池用正極に有利に用いることのできるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜電極についての提案である。

## 【0002】

## 【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は、二次電池のなかでも特に高電圧・高エネルギー密度を有する電池であることから、電子機器の小型化、軽量化、ポータブル化の傾向にある電子機器の電源として、最近注目を浴びている。

## 【0003】

このリチウムイオン二次電池の正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのセラミックスが知られており、このなかでも特に、 $\text{LiCoO}_2$  は、サイクル安定性や合成の容易さなどの点で従来から実用化されている。しかしながら、原料である  $\text{Co}$  が高価なために、将来的には、資源量が豊富で価格面からも有利なマンガン化合物を原料とする  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極材料とすることが望まれている。

10

## 【0004】

一方、これらのセラミックスからなる正極材料は、一般に電子伝導度が小さく他の材料との密着性に乏しいために、リチウムイオン二次電池の正極として用いる場合には、導電剤としてのカーボン粉と結着剤としての有機バインダーを所定の割合で合計 10 wt % 程度 (20 vol %) 混ぜ合わせた後、Al 板や SUS 板などの正極基板に加圧密着させてから焼成する必要があった。

そのため、このようにして得られる正極は、正極材料以外の添加剤を用いていることから、体積エネルギー密度の低下を招いたり、正極基板と正極材料との密着性が不十分となるといった問題があった。

20

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術が抱える上記問題を解消することであり、特に、正極基板と正極材料である  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  との界面での密着性に優れた電極の製造技術を確立し、これによって、電池特性のさらなる向上を図ることにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

さて、特開平 5 - 8 2 1 3 7 号公報では、酸化物固体電解質の表面にランタン遷移金属ペロブスカイト型酸化物を強固に接合させる方法が提案されている。発明者らは、先に提案されたこの公報に記載の手法に着目し、上記目的実現に向け鋭意研究を行った。

30

## 【0007】

その結果、発明者らは、 $\text{Li}$  源と  $\text{Mn}$  源からなる混合水溶液に所定の溶媒を添加してなる原料溶液を正極基板上に作用させることにより、その表面に結晶性スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の薄膜を密着性良く形成させることを見出し、本発明に想到したのである。

## 【0008】

すなわち、本発明にかかる  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極は、正極基板上結晶性スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の薄膜を形成してなる薄膜電極であって、特に、この結晶性スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の薄膜が、水溶性リチウム塩と硝酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) の水溶液にジエチレングリコール、グリセロールおよびホルムアルデヒドから選ばれるいずれか単独のまたは 2 以上からなる混合溶液を添加して得られる溶液の正極基板上への塗布、乾燥、焼き付け、焼成によって得られたものである点に特徴がある。

40

## 【0009】

そして、本発明にかかる  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極の製造方法は、水溶性リチウム塩と硝酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) の水溶液にジエチレングリコール、グリセロールおよびホルムアルデヒドから選ばれるいずれか単独の溶媒または 2 以上からなる混合溶媒を添加して得られる溶液を、正極基板上に作用させることにより、その表面に結晶性スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の薄膜を形成させることを特徴とする。

## 【0010】

また、本発明にかかる  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極の製造方法は、正極基板上に、水溶性リチウム塩

50

と硝酸マンガン ( $Mn(NO_3)_2$ ) の水溶液にジエチレングリコール、グリセロールおよびホルムアルデヒドから選ばれるいずれか単独の溶媒または2以上からなる混合溶媒を添加混合して得られる溶液を塗布し、次いで、乾燥したのち200~400\_\_の温度範囲にて焼き付けし、その後、600~800\_\_の温度範囲にて焼成する工程を繰り返すことを特徴とする  $LiMn_2O_4$  薄膜電極の製造方法。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、 $LiMn_2O_4$  の結晶粉を有機バインダー等を用いて正極に結着させた従来技術とは異なり、 $Li$  源と  $Mn$  源からなる混合水溶液に所定の溶媒を添加してなる原料溶液を正極基板上に作用させることにより、その基板上に直接  $LiMn_2O_4$  の薄膜結晶を生成させて薄膜電極とした点に特徴がある。特に本発明は、上記所定の溶媒として、ジエチレングリコール、グリセロールおよびホルムアルデヒドから選ばれるいずれか単独の溶媒または2以上からなる混合溶媒を用いることにより、300 程度の低温の焼き付けで  $LiMn_2O_4$  薄膜の結晶層が合成し得る点に特徴がある。

10

#### 【0012】

このような本発明によれば、正極基板上に、粒界のない均一な膜構造を有する  $LiMn_2O_4$  薄膜を密着性良く形成させることができ、得られる  $LiMn_2O_4$  薄膜電極は、電池特性において優れた性能を示す。即ち、本発明では、正極材料を、導電剤や結着剤などの正極材料以外の添加剤を用いることなく、基板との密着性に優れた薄膜として正極基板上に形成したので、体積エネルギー密度が向上し、高負荷での電池特性が向上するものと考えられる。即ち、高負荷（ハイレート充放電）での容量低下が小さくなる。

20

#### 【0013】

ここで、本発明における  $LiMn_2O_4$  薄膜電極は、正極基板として、Pt板やAl板、SUS板などを用いるが、これらに限らず、焼成時に  $LiMn_2O_4$  と反応しにくい金属でもよい。また、 $LaMnO_3$  等の導電性酸化物を用いることができる。

#### 【0014】

本発明では、この正極基板の表面に  $LiMn_2O_4$  薄膜を生成させて電極を得る。そのためには、 $Li$  源と  $Mn$  源からなる混合水溶液に、ジエチレングリコール、グリセロールおよびホルムアルデヒドから選ばれるいずれか単独の溶媒または2以上からなる混合溶媒を添加した原料溶液を用いる。この理由は、有機溶媒を添加することで原料溶液の粘度を上げ、原料溶液の基板への塗れ性を改善するためである。なお、 $Li$  源である水溶性リチウム塩としては、硝酸リチウムや硫酸リチウム、塩化リチウムなどを用いることができるが、好ましくは、硝酸リチウム ( $LiNO_3$ ) を用いる。また、 $Mn$  源としては、特に限定しないが、好適には硝酸マンガン ( $Mn(NO_3)_2$ ) を用いる。

30

#### 【0015】

本発明では、まず、上記原料溶液を正極基板の表面に塗布する。この場合、正極基板をこの原料溶液に浸したり、筆を用いてこの原料溶液を正極基板に塗布したりまたは吹き付けたり、あるいはその他の方法により、要するに、上記溶液が正極基板の表面に残るような状態にする。

#### 【0016】

次に、上記原料溶液を塗布した正極基板を乾燥したのち、好ましくは200~400\_\_の温度範囲で一定時間の焼付けを行う。これによって、比較的低い温度での焼き付けにより正極電極の表面に均一な  $LiMn_2O_4$  薄膜を密着性よく生成させることができる。即ち、前記温度範囲を逸脱すると強固な  $LiMn_2O_4$  薄膜の接合はえられにくい。なお、加熱時間は300 にて1分間が目安となる。

40

#### 【0017】

そして、上述した塗布，乾燥，焼き付けの一連の操作を繰り返すことにより、ある程度の厚みを持つ  $LiMn_2O_4$  薄膜の層が得られる。

#### 【0018】

そしてさらに、これをより好ましくは600~800\_\_の温度範囲にて焼成することにより、 $Li$

50

Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶成長とともに焼成が進み、正極電極とLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜との界面での密着性に優れた電極を得ることが得られる。この場合、前記温度範囲逸脱すると、低温では焼成が十分でなく、一方高温ではLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の分解が起こるため、良好な特性を有する薄膜電極が得られない。

#### 【0019】

このようにして作製した LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜電極に関し、その LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の性状はX線回折により、基板との密着性は折り曲げ破断面の観察により、また構造については走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察により確認できる。

#### 【0020】

##### 【実施例】

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜電極を図1に示す工程に従って作製した。

(1) 0.1molのLiNO<sub>3</sub> : 7.04g と0.2molのMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O : 57.80gを純水 100mlに溶かした混合水溶液に、ジエチレングリコールを500ml 添加して、原料溶液を作成した。ここで、純水量を 600mlとした前記混合水溶液にジエチレングリコールを添加しない原料溶液を、比較例として作成した。なお、ジエチレングリコールの代わりにグリセロールやホルムアルデヒドを用いることができる。

(2) 上記(1) で作成した原料溶液を、20mm×20mm×0.2mmのPt板(正極基板)に筆塗りにて塗布し、次いで 110 で30分間の乾燥後、300 で1分間の焼き付けを行った。そして、この塗布、乾燥、焼き付けの一連の操作を5回繰り返した後、大気中 650 で5時間の焼成を行うことにより、正極基板上に結晶性スピネル型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の薄膜を形成し、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜電極を作製した。なお、正極基板としては、Pt板の代わりにAl板やSUS板を用いることができる。

#### 【0021】

1 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の結晶相の同定  
作製した LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜電極について、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の結晶相の同定を理学電気株式会社製RINT-2000を用いたX線回折(XRD)により行った。その結果、300 で焼き付けした後のXRDパターンを図2に、650 で焼成した後のXRDパターンを図3に示す。

#### 【0022】

図2に示す焼き付け後のXRDパターンから明らかなように、ジエチレングリコールを添加した本発明例では、正極基板のPtのピーク以外にLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のブロードなピークが認められた。これに対し、ジエチレングリコールを添加していない比較例では、Ptのピークのみしか観察されなかった。即ち、本発明例では 300 という低温の焼き付けでLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の結晶相が合成されるが、比較例ではLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が合成されないことが確認できた。このことは、ジエチレングリコールには、カチオン(Li<sup>+</sup>、Mn<sup>2+</sup>)の分離、析出を抑制する能力があるためと考えられる。

#### 【0023】

図3に示す焼成後のXRDパターンから明らかなように、焼成後においては、本発明例および比較例のいずれのXRDパターンについてもLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のピークが観察され、異相として若干ではあるがMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークも認められた。

#### 【0024】

2 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の微構造観察  
650 で焼成して作製した LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜電極について、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の微構造観察を日本電子製JSM-6400を用いた走査型電子顕微鏡(SEM)観察により行った。その結果、ジエチレングリコールを添加した本発明例で得た電極の破断面をSEM観察した写真を図4に、ジエチレングリコールを添加していない比較例で得た電極の破断面をSEM観察した写真を図5に示す。なお、観察した破断面は、基板を折り曲げて破断させることにより形成した。それ故に、このSEM観察では、膜厚1.0 μm程度のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜と基板との密着性を確認することができる。

10

20

30

40

50

## 【0025】

図4に示すSEM写真から明らかなように、ジエチレングリコールを添加した本発明例で得た  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜とPt基板との密着性が良好であり、その薄膜は、表層には  $0.2\ \mu\text{m}$  程度の粒子が緻密に覆っており、内部にはほとんど粒界は認められず均一な膜を形成していた。これに対し、図5に示すSEM写真から明らかなように、ジエチレングリコールを添加していない比較例で得た  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜とPt基板との密着性が悪く剥離が観察され、その薄膜は、膜全体が  $0.1\ \mu\text{m}$  程度の微粒子で形成されていて粒界がはっきりと認められた。このことは、ジエチレングリコールを添加した本発明例では、低温焼き付けの工程で既に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜の結晶相が合成されるので、焼成時には、粒成長とともに焼結が進むためと考えられる。

10

## 【0026】

3  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極の電池特性評価  
650 で焼成して作製した  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極について、乾燥アルゴンを満たしたグローブボックス内で電池特性評価を行った。この評価は、作製した  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極を正極とし、Li箔を負極および参照極とし、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒中に  $\text{LiClO}_4$  を  $1\ \text{mol/l}$  の濃度で溶解した液を電解液とした、図6に示すような3極式ガラスセルを用いた試験により行った。この試験条件は、充放電速度を  $0.5\ \text{C}$ 、 $5\ \text{C}$  とし、電圧範囲を  $3.0\sim 4.4\ \text{V}$  とした。その結果、充放電速度を  $5\ \text{C}$  とした時の電池の放電容量サイクル特性を図7に示す。また、本発明にかかるときの電池の放電容量サイクル特性を図8に、10サイクル時における充放電曲線を図9にそれぞれ示す。

20

## 【0027】

図7に示すグラフから明らかなように、ジエチレングリコールを添加して作製した本発明にかかるときの電池では  $700$  サイクル程度まで特性劣化が認められないのに対し、ジエチレングリコールを添加しないで作製した従来技術にかかるときの電池では、直線的な特性劣化が認められた。このことは、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  自体の結晶安定性（完全性）、膜組織および基板との密着性に関連しているものと考えられる。

なお、いずれの場合も、初期容量は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の理論容量： $148\ \text{mAh/g}$  の約  $75\%$  に相当する  $110\ \text{mAh/g}$  であったが、前述の図3に示すXRDパターンから明らかなように、これらのサンプルでは異相として  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  が認められることから、薄膜内に存在する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  としては  $100\%$  近くが電池反応に寄与しているものと考えられる。

30

## 【0028】

図8に示すグラフから明らかなように、本発明にかかるときの電池について、充放電速度を  $5\ \text{C}$  から  $0.5\ \text{C}$  にすると、初期容量は  $117\ \text{mAh/g}$  と  $6\%$  程度大きくなるが、その放電容量サイクル特性はほとんど変化がなく、この電極においては充放電速度依存性は小さいことがわかった。このことは、正極材料である  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が、薄膜かつ緻密であり、基板との密着性が良いことに起因していると考えられる。

40

## 【0029】

図9に示すグラフから明らかなように、本発明にかかるときの電池については、 $4\ \text{V}$  プラトー領域で  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  特有の二段のプラトー（平坦部）がはっきりと確認できる。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極を用いた電池は、このような二段のプラトー（平坦部）がはっきり現れると、一般に電池サイクル特性が悪くなると言われている。しかしながら、ジエチレングリコールを添加して作製した本発明にかかるときの電池は、前述したように電池サイクル特性が良好であった。このことは、本発明にかかるときの電池は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  結晶中に結晶欠陥がなく、結晶構造が非常に安定しているためと考えられる。

50

【 0 0 3 0 】

【 発 明 の 効 果 】

以上説明したように本発明によれば、Li源とMn源を混合したジエチレングリコール等の特定溶媒を含む水溶液を正極基板上に塗布し、乾燥してから焼成するという極めて簡易な方法により、その基板表面に、粒界のない均一な膜構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜を密着性良く形成させることができる。

それ故に、本発明にかかる  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極は、電池特性において、初期容量が大きく、電池サイクル特性が良好であり、充放電速度依存性が小さく、優れた性能を示す。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

10

【 図 1 】  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  薄膜電極の作製工程を示すフロー図である。

【 図 2 】 300 で焼き付けした後のX線回折パターンを示す図である。

【 図 3 】 650 で焼成した後のX線回折パターンを示す図である。

【 図 4 】 本発明にかかる電極の破断面における  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の結晶構造を示すSEM写真である。【 図 5 】 従来技術にかかる電極の破断面における  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の結晶構造を示すSEM写真である。

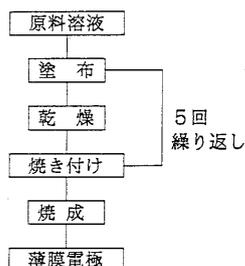
【 図 6 】 実施例において電池特性評価用テストセルとして用いた3極式ガラスセルを示す図である。

【 図 7 】 充放電速度を5Cとした時の電池の放電容量サイクル特性を示すグラフである。 20

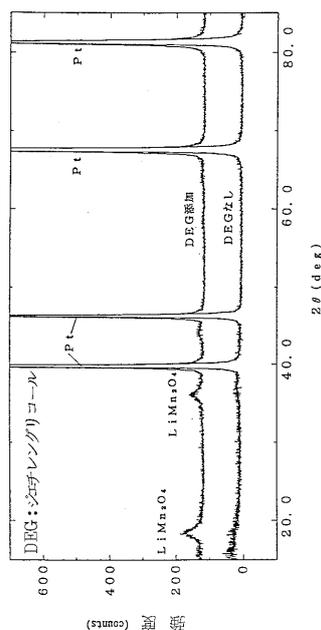
【 図 8 】 本発明にかかる電池に関し、充放電速度を変化させたときの電池の放電容量サイクル特性を示すグラフである。

【 図 9 】 本発明にかかる電池に関し、10サイクル時の充放電曲線を示すグラフである。

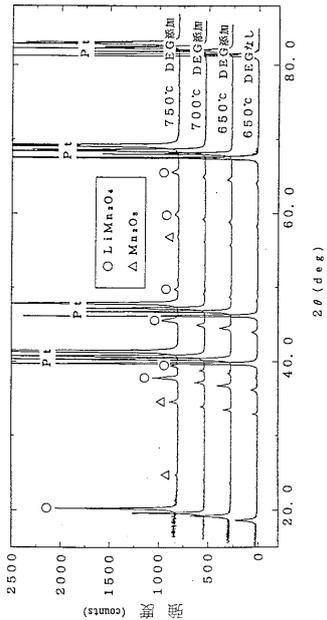
【 図 1 】



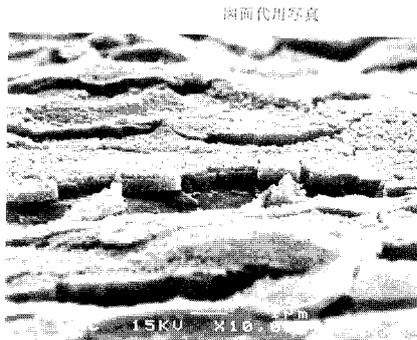
【 図 2 】



【 図 3 】



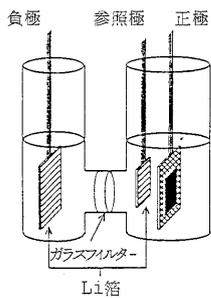
【 図 4 】



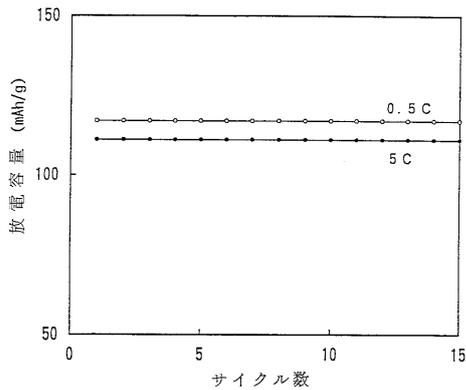
【 図 5 】



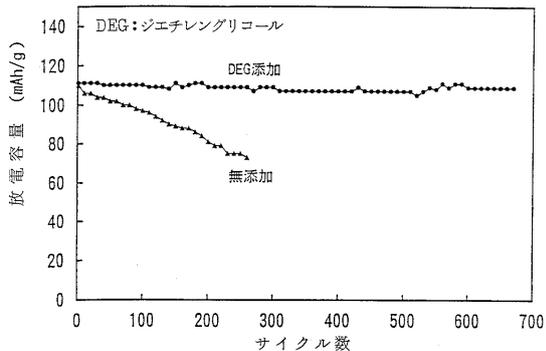
【 図 6 】



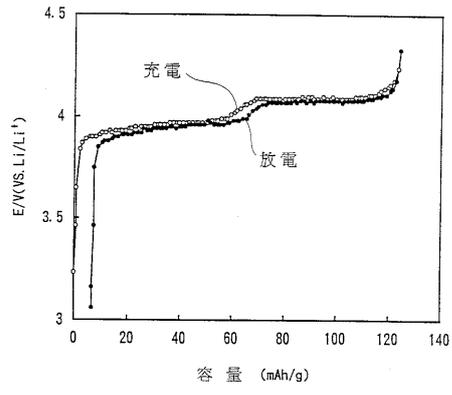
【 図 8 】



【 図 7 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 孝志

茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日本重化学工業株式会社 筑波研究所内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開平06-203834(JP,A)

特表平06-506657(JP,A)

特開平08-138674(JP,A)

国際公開第96/022943(WO,A1)

特開平09-202622(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 4/02

C23C 24/08

H01M 4/04

H01M 4/58